











**Supported catalysts and process for producing the same.****Publication number:** EP0430744**Publication date:** 1991-06-05**Inventor:** CHOPIN THIERRY (FR); BLANCHARD GILBERT (FR)**Applicant:** RHONE POULENC CHIMIE (FR)**Classification:****- international:** *B01D53/94; B01J23/10; B01J35/00; B01J37/02; B01J35/10; B01D53/94; B01J23/10; B01J35/00; B01J37/00; (IPC1-7): B01J37/02***- european:** B01D53/94K2C; B01J23/10; B01J35/00B; B01J37/02C**Application number:** EP19900403205 19901113**Priority number(s):** FR19890015542 19891127**Also published as:** MX171972 (A)  
 JP7047288 (A)  
 JP3181335 (A)  
 IE904093 (A1)  
 FR2654953 (A1)

more &gt;&gt;

**Cited documents:** US2606159  
 US4136063  
 US4465789  
 US4020012  
 US2695893

more &gt;&gt;

**Report a data error here****Abstract of EP0430744**

Supported catalyst and process for its manufacture. The supported catalyst, useful especially in the treatment of exhaust gases of internal combustion engines, comprises a porous support on which catalytically active elements are deposited, and more particularly cerium in combination with other elements. The cerium is deposited according to the invention solely on a peripheral crown ring of specified width of the support by impregnation with a colloidal solution of a cerium compound.

---

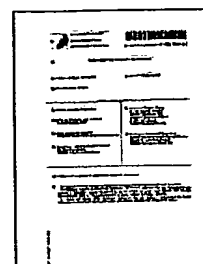
Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

**DELPHION**

No active trail

[Select: DR](#) [Stop: I](#)**RESEARCH****PRODUCTS****INSIDE DELPHION**[Log Out](#) [Work Files](#) [Saved Searches](#)[My Account](#)Search: [Quick/Number](#) [Boolean](#) [Advanced](#) [Derwent](#)**The Delphion Integrated View**Get Now: [PDF](#) | [File History](#) | [Other choices](#)Tools: Add to Work File: [Create new Work File](#)View: [Expand Details](#) | [INPADOC](#) | Jump to: [Top](#)Go to: [Derwent](#)[Email this](#)Title: **EP0430744A1: Supported catalysts and process for producing the sam**  
[German][French]Derwent Title: Supported catalysts with active elements esp. cerium - concentrated in peripheral layer, provide lower cost treatment of internal combustion engine exhaust gases [\[Derwent Record\]](#)

Country: EP European Patent Office (EPO)

Kind: A1 Publ. of Application with search report <sup>i</sup> (See also: [EP0430744B1](#))Inventor: **Chopin, Thierry;**  
**Blanchard, Gilbert;**Assignee: **RHONE-POULENC CHIMIE**  
Corporate Tree data: SanofiAventis ( [SANOFIAVENTIS](#) ); Aventis SA ( [AVENTIS](#) ); Rhone-Poulenc Rorer Inc ( [RHONEPOULROR](#) )  
[News, Profiles, Stocks and More about this company](#)Published / Filed: **1991-06-05 / 1990-11-13**Application Number: **EP1990000403205**IPC Code: Advanced: [B01D 53/94](#); [B01J 23/10](#); [B01J 35/00](#); [B01J 37/02](#);  
[B01J 35/10](#);  
Core: [B01J 37/00](#); more...  
IPC-7: [B01J 37/02](#);Priority Number: **1989-11-27 FR1989000015542**

Abstract: Supported catalyst and process for its manufacture. The supported catalyst, useful especially in the treatment of exhaust gases of internal combustion engines, comprises a porous support on which catalytically active elements are deposited, and more particularly cerium in combination with other elements. The cerium is deposited according to the invention solely on a peripheral crown ring of specified width of the support by impregnation with a colloidal solution of a cerium compound.

INPADOC [Show legal status actions](#) Get Now: [Family Legal Status Report](#)

Legal Status:

Designated: AT BE CH DE DK ES FR GB GR IT LI LU NL SE

Country:

Family: [Show 28 known family members](#)

First Claim:

[Show all claims](#)

1. Catalyseurs supportés du type comprenant un support obtenu par mise en forme d'un matériau poreux sur lequel sont déposés des éléments catalytiquement actifs, caractérisés en ce que, au moins un desdits éléments actifs n'appartenant pas à la famille du platine, est déposé de manière homogène en concentration sur une couronne périphérique de largeur déterminée dudit support.

Description  
[Expand description](#)

La présente invention concerne un catalyseur supporté et un procédé de fabrication de celui-ci.

+ [exemple 1](#)+ [exemple 2](#)

+ exemple 3 (comparatif)

Other Abstract  
Info:

None



[Nominate this for the Gallery...](#)



Copyright © 1997-2006 The Thomson

[Subscriptions](#) | [Web Seminars](#) | [Privacy](#) | [Terms & Conditions](#) | [Site Map](#) | [Contact Us](#) |

No active trail

**DELPHION****Select CR** **Stop T****RESEARCH****PRODUCTS****INSIDE DELPHION****Log Out** **Work Files** **Saved Searches**


My Account


Search: Quick/Number Boolean Advanced Derwent


**Derwent Record** **Email th****View:** [Expand Details](#) **Go to:** [Delphion Integrated View](#)**Tools:** Add to Work File: [Create new Work File](#)**Derwent Title:** **Supported catalysts with active elements esp. cerium - concentrated in peripheral layer, provide lower cost treatment of internal combustion engine exhaust gases****Original Title:** **EP0430744A1: Supported catalysts and process for producing the same****Assignee:** **RHONE POULENC CHIM** Standard company  
Other publications from [RHONE POULENC CHIM \(RHON\)...](#)  
**RHONE POULENC IND** Standard company  
Other publications from [RHONE POULENC IND \(RHON\)...](#)  
**RHONE-POULENC CHIM** Standard company  
Other publications from [RHONE-POULENC CHIM \(RHON\)...](#)  
**RHONE-POULENC CHIMI** Standard company  
Other publications from [RHONE-POULENC CHIMI \(RHON\)...](#)**Inventor:** **BLANCHARD G; CHOPIN T;****Accession/Update:** **1991-166201 / 199939****IPC Code:** **B01J 21/04 ; B01J 21/08 ; B01J 23/10 ; B01J 35/02 ; B01J 37/02 ; B01D 53/36 ; B01D 53/38 ; B01J 21/00 ; B01J 21/06 ; B01J 23/56 ; B01J 35/10 ;****Derwent Classes:** **H06; J04;****Manual Codes:** **H06-C03**(Gaseous and liquid fuels - catalytic I.C. engine, pollution control) , **J01-E02D**(Treating waste gases by catalytic methods) , **J04-E04**(Catalysts) , **N02-F02**(Pd or Pt element catalyst) , **N03-A** (Sc, Y, lanthanoid, Fr, Ra, actinoid - element, (hydr)oxide, inorganic salt, carboxylate catalyst)**Derwent Abstract:** ( EP0430744A) Supported catalysts (I) comprise a porous material (II), on which the active elements (III) deposited, at least one of which is not a Pt catalyst, are concentrated in a peripheral surface layer. Specifically alumina, silica, Ti oxide, Zr oxide, Ce oxide or a mixt. of these. Specifically III is Ce.  
II may contain a peripheral layer, impregnated with a Pt gp. metal. I may additionally contain promoter elements. Prepn. of I by impregnating II with a colloidal soln. of cpd. (IV) of III, drying and heating. Specifically IV is a hydroxide or hydroxynitrate, more specifically of cerium, specifically of concn. 20-400 g/l. **USE/Advantage** - (I) are used for treatment of motor engine exhaust gases. Less of the active element of the catalyst is required, since almost all of it is in contact with the reactants. Catalysts are hence less costly.[Dwg.0/0](#), [Dwg.0/0](#), [Dwg.0/0](#), [Dwg.0/0](#)**Family:**

PDF Patent	Pub. Date	Derwent Update	Pages	Language	IPC Code
<b>EP0430744A *</b>	1991-06-05	199123	8	English	B01D 53/94
Des. States: (R) AT BE CH DE ES FR GB GR IT LI LU NL SE					
Local appls.: <a href="#">EP1990000403205</a> Filed:1990-11-13 (90EP-0403205)					
<b>JP02651998B2 =</b>	1997-09-10	199741	4	English	B01J 37/02
Local appls.: Previous Publ. <a href="#">JP07047288</a> (JP 7047288)					
Div ex <a href="#">JP1990000321336</a> Filed:1990-11-27 (90JP-0321336)					
<a href="#">JP1994000092909</a> Filed:1990-11-27 (94JP-0092909)					
<b>KR9705545B1 =</b>	1997-04-17	199939		English	B01J 37/02



Local appls.: <u>KR1990000019277</u> Filed:1990-11-27 (90KR-0019277)					
JP02552201B2 = 1996-11-06 199649 4 English B01J 35/02					
Local appls.: Previous Publ. <u>JP03181335</u> (JP 3181335) <u>JP1990000321336</u> Filed:1990-11-27 (90JP-0321336)					
<input checked="" type="checkbox"/> <u>ES2090113T3</u> = 1996-10-16 199647 Spanish B01J 37/02					
Local appls.: Based on <u>EP00430744</u> (EP 430744) <u>EP1990000403205</u> Filed:1990-11-13 (90EP-0403205)					
<input checked="" type="checkbox"/> <u>DE69027184E</u> = 1996-07-04 199632 German B01J 37/02					
Local appls.: Based on <u>EP00430744</u> (EP 430744) <u>EP1990000403205</u> Filed:1990-11-13 (90EP-0403205) <u>DE1990000627184</u> Filed:1990-11-13 (90DE-0627184)					
<input checked="" type="checkbox"/> <u>EP0430744B1</u> = 1996-05-29 199626 8 French B01J 37/02					
Des. States: (R) AT BE CH DE DK ES FR GB GR IT LI LU NL SE					
Local appls.: <u>EP1990000403205</u> Filed:1990-11-13 (90EP-0403205)					
<input checked="" type="checkbox"/> <u>JP07047288A</u> = 1995-02-21 199517 4 English B01J 37/02					
Local appls.: Div ex <u>JP1990000321336</u> Filed:1990-11-27 (90JP-0321336) <u>JP1994000092909</u> Filed:1990-11-27 (94JP-0092909)					
<input checked="" type="checkbox"/> <u>RU2027505C1</u> = 1995-01-27 199534 4 English B01J 23/10					
Local appls.: <u>SU1990004831755</u> Filed:1990-11-26 (90SU-4831755)					
<input checked="" type="checkbox"/> <u>US5352646</u> = 1994-10-04 199439 4 English B01J 21/08					
Local appls.: Cont of <u>US05232889</u> (US 5232889) <u>US1993000002670</u> Filed:1993-01-11 (93US-0002670) Cont of <u>US1992000831546</u> Filed:1992-02-05 (92US-0831546)					
Cont of <u>US1990000618636</u> Filed:1990-11-27 (90US-0618636)					
<input checked="" type="checkbox"/> <u>US5232889</u> = 1993-08-03 199332 5 English B01J 21/04					
Local appls.: <u>US1992000831546</u> Filed:1992-02-05 (92US-0831546) Cont of <u>US1990000618636</u> Filed:1990-11-27 (90US-0618636)					
<input checked="" type="checkbox"/> <u>BR9005980A</u> = 1991-09-24 199143 PT_BR B01D 53/36					
Local appls.:					
<input checked="" type="checkbox"/> <u>PT0095999A</u> = 1991-09-13 199140 English B01D 53/94					
Local appls.:					
<input checked="" type="checkbox"/> <u>JP03181335A</u> = 1991-08-07 199138 English A61K 31/55					
Local appls.: <u>JP1990000321336</u> Filed:1990-11-27 (90JP-0321336)					
<input checked="" type="checkbox"/> <u>FR2654953A</u> = 1991-05-31 199133 French B01D 53/94					
Local appls.: <u>FR1989000015542</u> Filed:1989-11-27 (89FR-0015542)					
<u>FI9005824A</u> = 1991-05-28 199133 FI_FI					
Local appls.:					
<input checked="" type="checkbox"/> <u>CA2030682A</u> = 1991-05-28 199132 English B01J 21/00					
Local appls.:					
<u>NO9005099A</u> = 1991-05-28 199131 NO_NO					
Local appls.:					









 **INPADOC Legal Status:** [Show legal status actions](#)

 **First Claim:** [Show all claims](#)  
 1. Catalyseurs supportés du type comprenant un support obtenu par mise en forme d'un matériau poreux sur lequel sont déposés des éléments catalytiquement actifs, caractérisés en ce que, au moins un desdits éléments actifs n'appartenant pas à la famille du platine, est déposé de manière homogène en concentration sur une couronne périphérique de largeur déterminée dudit support.

 **Priority Number:**

Application Number	Filed	Original Title
FR1989000015542	1989-11-27	

 **Unlinked Registry Numbers:** 1506S 1521S 1544S 1694S 1966S  
 **Citations:**

PDF	Patent	Original Title
	<a href="#">EP0251752</a>	ALUMINUM-STABILIZED CERIA CATALYST COMPOSITIONS AND METHOD OF MAKING SAME
	<a href="#">EP0361952</a>	CATALYTIC WASHCOAT
	FR01004588	
	<a href="#">US2606159</a>	
	<a href="#">US2695893</a>	
	<a href="#">US4020012</a>	METHOD FOR PREPARING HYDROCARBON CONVERSION CATALYST
	<a href="#">US4136063</a>	CATALYST CARRIER
	<a href="#">US4465789</a>	HYDROTREATING CATALYST SUPPORT HAVING DUAL PORE STRUCTURE
	<a href="#">US4591580</a>	STABILIZED AND DOUBLY PROMOTED PLATINUM GROUP METAL CATALYSTS FOR EMISSION CONTROL AND METHOD OF MAKING SAME
		Msg: 1.Jnl.Ref

 **Related Accessions:**

Accession Number	Type	Derwent Update	Derwent Title
C1991-071922	C		
1 item found			

 **Title Terms:** SUPPORT CATALYST ACTIVE ELEMENT CERIUM CONCENTRATE PERIPHERAL LAYER LOWER COST TREAT INTERNAL COMBUST ENGINE EXHAUST GAS

[Pricing](#) [Current charges](#)

**Derwent Searches:** [Boolean](#) | [Accession/Number](#) | [Advanced](#)

Data copyright Thomson Derwent 2003

**THOMSON**  


Copyright © 1997-2006 The Thomson

[Subscriptions](#) | [Web Seminars](#) | [Privacy](#) | [Terms & Conditions](#) | [Site Map](#) | [Contact Us](#) |



**(11) Numéro de publication : 0 430 744 A1**

**(12)**

**DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

**(21) Numéro de dépôt : 90403205.9**

**(51) Int. Cl.<sup>5</sup> : B01J 37/02**

**(22) Date de dépôt : 13.11.90**

**(30) Priorité : 27.11.89 FR 8915542**

**(43) Date de publication de la demande :  
05.06.91 Bulletin 91/23**

**(84) Etats contractants désignés :  
AT BE CH DE DK ES FR GB GR IT LI LU NL SE**

**(71) Demandeur : RHONE-POULENC CHIMIE  
25, quai Paul Doumer  
F-92408 Courbevoie Cédex (FR)**

**(72) Inventeur : Chopin, Thierry  
44, rue Auguste Poullain  
F-93200 Saint Denis (FR)  
Inventeur : Blanchard, Gilbert  
5, allée des Acacias  
F-60330 Lagny-Le-Sec (FR)**

**(74) Mandataire : Dubruc, Philippe et al  
RHONE-POULENC CHIMIE Service Brevets  
Chimie 25, quai Paul-Doumer  
F-92408 Courbevoie Cédex (FR)**

**(54) Catalyseurs supportés et procédé de fabrication de ceux-ci.**

**(57) La présente invention concerne un catalyseur supporté et un procédé de fabrication de celui-ci.  
Le catalyseur supporté de l'invention, notamment utile dans le traitement des gaz d'échappement des moteurs à combustion interne comprend un support poreux sur lequel sont déposés des éléments catalytiquement actifs, et plus particulièrement du cérium associé à d'autres éléments.  
Le cérium est déposé selon l'invention uniquement sur une couronne périphérique de largeur déterminée du support par imprégnation avec une solution colloïdale d'un composé du cérium.**

**EP 0 430 744 A1**

## CATALYSEURS SUPPORTES ET PROCEDE DE FABRICATION DE CEUX-CI

La présente invention concerne un catalyseur supporté et un procédé de fabrication de celui-ci.

Par catalyseur supporté, on entend un catalyseur comprenant un support constitué par un matériau poreux sur la surface duquel des éléments actifs sont déposés notamment par un procédé d'imprégnation.

Elle se rapporte plus particulièrement à un catalyseur dont au moins un élément actif a été déposé sur une partie du support, à savoir une couronne périphérique.

Les catalyseurs supportés sont connus depuis très longtemps et utilisés dans de nombreux procédés tels que traitement des coupes pétrolières, traitement des effluents comme le traitement des gaz d'échappement des moteurs à combustion interne.

Ces catalyseurs comprennent généralement un support obtenu par mise en forme d'une matière poreuse telle que de l'alumine. Ainsi ces supports peuvent présenter des formes diverses telles que sphères, extrudés cylindriques, à section polylobée ou à section de formes diverses telles que roue de charrette, par exemple.

Les matières poreuses généralement employées sont l'alumine, la silice, la résine, les zéolites, ou analogue.

Ces supports présentent généralement une surface spécifique élevée, par exemple supérieure à 20 m<sup>2</sup>/g, pour ainsi obtenir une grande surface rendue catalytiquement active, par le dépôt d'éléments actifs.

Comme éléments actifs, on peut distinguer plusieurs catégories :

- des éléments catalytiquement actifs proprement dits qui sont généralement des éléments de la famille du platine, comme le palladium, le rhodium...

- des éléments promoteurs qui favorisent l'activité catalytique des éléments ci-dessus.

Actuellement, des différents éléments, à l'exclusion des éléments de la famille du platine et plus précisément de l'élément platine, sont généralement imprégnés sur la surface complète du support. En effet, il n'est pas possible de contrôler la profondeur de pénétration de l'élément dans le support et la concentration de cet élément dans chaque partie de la surface.

Or, compte tenu de la vitesse de diffusion des réactifs dans le catalyseur, il est connu que seule une partie périphérique du catalyseur est efficace. En conséquence, une partie seulement des éléments déposés sera réellement efficace.

Comme les éléments actifs sont généralement des matériaux très onéreux et affectent de manière significative le coût de revient d'un procédé, on a cherché depuis très longtemps à diminuer la quantité d'éléments actifs dans les catalyseurs tout en conservant un niveau d'activité catalytique élevé et au moins équivalent.

Une solution à ce problème a été proposée par Hoesktra et décrite dans le brevet américain n° 3674680.

Cette solution consiste brièvement à conformer le support ou le catalyseur à des formes particulières pour obtenir un catalyseur dont l'épaisseur soit au plus égale à 2 fois l'épaisseur de la couche de diffusion des réactifs. Ainsi, la majeure partie du catalyseur est en contact avec les réactifs.

Toutefois, cette contrainte d'épaisseur impose des formes complexes conduisant à des catalyseurs fragiles et coûteux à fabriquer.

Une solution a été également proposée pour l'imprégnation des métaux de la famille du platine permettant de réaliser cette imprégnation uniquement dans une couronne périphérique du support. Toutefois, ce procédé qui utilise une solution de sel de platine n'est pas transposable pour le dépôt des autres éléments, tels que les métaux de transition ou les terres rares par exemple.

Un des buts de la présente invention est notamment de remédier à ces inconvénients en proposant un procédé permettant d'imprégner des éléments autres que les éléments de la famille du platine sur une couronne périphérique d'épaisseur déterminée d'un support, et des catalyseurs comprenant une teneur homogène en éléments actifs sur une couronne périphérique du support.

A cet effet, l'invention propose un catalyseur constitué par un support formé par mise en forme d'un matériau poreux sur la surface duquel ont été déposés des éléments actifs, caractérisés en ce que au moins un desdits éléments actifs, autre qu'un élément de la famille du platine, est déposé de manière homogène en concentration sur une couronne périphérique dudit support, ladite couronne ayant une largeur déterminée.

Avantageusement, la largeur de la couronne périphérique est sensiblement égale à la profondeur de diffusion des réactifs dans le catalyseur considéré.

Ainsi, la totalité ou presque la totalité des éléments actifs sont en contact avec les réactifs, permettant d'obtenir une activité du catalyseur au moins équivalente à celle d'un catalyseur classique, avec une masse d'éléments actifs nettement plus faible.

Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, la largeur de la couronne périphérique est constante.

En outre, le matériau poreux formant le support comprend des sites de surface actifs. En effet, la plupart des matériaux poreux utilisés pour former des supports de catalyseur sont des oxydes minéraux qui, en sus-



pension dans une solution aqueuse, tendent à se polariser et deviennent électriquement chargés, comme cela est expliqué dans l'article de J.P. Brunelle "Préparation of catalysts by adsorption of metal complexes on mineral oxides" publié dans Fine.Appl.Chem 50, 9-10 (1978) p 211 et s.

5 Ainsi, la plupart des oxydes minéraux sont amphotères, c'est-à-dire que les sites réactifs de surface peuvent aussi bien réagir avec des composés électronégatifs (anions) que des composés électropositifs (cations).

Le pH pour lequel on obtient une neutralité électrique de la surface correspond au point isoélectrique du matériau.

Par ailleurs, le caractère amphotère, acide ou basique sera plus ou moins fort que la concentration en sites réactifs sera élevée quand on s'éloignera du point isoélectrique du matériau.

10 Comme exemples d'oxydes minéraux à caractère amphotère on peut citer, l'alumine, l'oxyde de titane, l'oxyde de zirconium, l'oxyde de cérium. Les oxydes de zinc et de magnésium ont un caractère basique. La silice a également un caractère amphotère mais peu marqué.

Les supports convenables pour l'invention sont donc ceux constitués par un matériau poreux présentant un caractère amphotère, acide ou basique.

15 Toutefois, les matériaux convenables pour l'invention doivent également pouvoir être mis en forme par tout procédé connu, comme par exemple, extrusion, moulage, granulation ou analogue.

Bien entendu, les oxydes minéraux peuvent être utilisés seuls ou en mélanges et peuvent contenir des additifs comme par exemple des agents de stabilisation.

20 Le catalyseur de l'invention est obtenu par imprégnation du support au moyen d'une solution colloïdale d'un composé de l'élément à déposer, appelée également "sol". En effet, un sol est un équilibre métastable qui peut être détruit par variation du pH. Ainsi, quand le sol pénètre dans les pores du support, les sites réactifs de surface de celui-ci modifient le pH du sol et provoquent le dépôt de l'élément, la phase liquide du sol continuant sa diffusion vers le centre du support.

25 Comme la vitesse de diffusion est constante en tout point du support, et la concentration en sites réactifs homogènes dans le support, la neutralisation du sol se fera sur un front de profil parallèle et identique au profil de la surface extérieure du support.

Toutefois, pour obtenir une pénétration des éléments dans les pores du support, il est nécessaire que les dimensions des colloïdes formant le sol soient inférieures au diamètre des pores du support et notamment des micropores qui sont ceux qui forment la majeure partie de la surface.

30 Par ailleurs, la largeur de la couronne périphérique dans laquelle est déposé l'élément, est déterminée et contrôlée par la valeur du pH du sol imprégné.

La teneur en élément déposé est quant à elle contrôlée par la concentration du sol en cet élément.

35 Ainsi, à titre d'exemple, pour un support constitué d'alumine dont les micropores ont généralement un diamètre inférieur à 1000 Å, de préférence inférieure à 100 Å, les sols convenables sont ceux comprenant des colloïdes ayant une dimension inférieure à 1000 Å, de préférence à 100 Å, par exemple de l'ordre de 80 Å ou moins. Des sols d'oxyde de cérium qui présentent des colloïdes de l'ordre de 60 Å sont tout à fait convenables et permettent d'obtenir des catalyseurs à base d'alumine contenant du cérium déposé uniquement sur une couronne périphérique du support.

40 La concentration en éléments dans la couronne périphérique n'est pas critique et est déterminée en fonction de l'élément déposé et du catalyseur à obtenir.

Avantageusement, la concentration en élément ci-dessus est voisine ou égale à zéro dans le reste du support.

L'imprégnation du support est réalisée par toutes les techniques connues. Toutefois, la technique de l'imprégnation à sec est préférée car elle permet de mieux contrôler la largeur de la couronne imprégnée.

45 Par imprégnation à sec, on entend un procédé qui consiste à imprégner un support poreux avec un volume de solution ou sol sensiblement égal au volume poreux du support.

Le support ainsi imprégné est ensuite séché puis traité thermiquement pour activer le catalyseur.

50 Comme solutions colloïdales d'un composé de cérium, on peut citer les solutions colloïdales d'hydroxyde de cérium, d'hydroxynitrate de cérium ou tout autre composé susceptible d'être décomposé en oxyde cérique par traitement thermique.

La concentration en cérium, exprimée en oxyde de cérium, dans la solution colloïdale d'imprégnation n'est pas critique et est fonction de la quantité de cérium désirée dans le catalyseur. Toutefois, selon un mode préféré de l'invention, cette concentration peut être comprise entre 20 et 400 g/l (exprimée en  $\text{CeO}_2$ ).

55 Le pH de cette solution n'est également pas critique et sera choisi en fonction d'une part de la stabilité des sols utilisés et du caractère acide ou basique du support à imprégner. Ainsi, pour un support alumine, le pH de la solution colloïdale de cérium sera avantageusement compris entre 0,2 et 2.

Il est également possible de déposer d'autres éléments sur le support par imprégnation classique avec des solutions de sels décomposables en oxyde par traitement thermique.

Les catalyseurs de l'invention sont utilisés dans de nombreuses applications.

A titre d'exemple, les catalyseurs de l'invention conviennent parfaitement pour le traitement des gaz d'échappement des moteurs à combustion. Ainsi, le procédé de l'invention permet de réaliser les catalyseurs décrits dans le brevet européen n° 27069 et qui contiennent comme éléments actifs du fer et du cérium en plus des métaux précieux de la famille du platine couramment employés pour cette application. En effet, le cérium qui est un élément coûteux est déposé uniquement dans une couronne périphérique du support de largeur voisine de 400  $\mu\text{m}$  correspondant à la couche de diffusion des gaz dans le catalyseur.

Ainsi le prix de revient du catalyseur est significativement diminué, tandis que les propriétés catalytiques sont conservées à un niveau au moins équivalent.

D'autres avantages, détails et buts de l'invention apparaîtront plus clairement au vu des exemples donnés ci-dessous uniquement à titre indicatif.

#### exemple 1

100 g de billes d'alumine de structure gamma sont préparées selon les procédés décrits dans les brevets français n° 1449904 et 1386364.

Ces billes ont une surface spécifique de 100  $\text{m}^2/\text{g}$  et un volume poreux total de 0,90  $\text{cm}^3/\text{g}$ . Le volume des micropores de diamètre supérieur à 1000 Å est de 0,20  $\text{cm}^3/\text{g}$ , le diamètre moyen des micropores est de 200 Å.

On prépare également une suspension colloïdale d'hydroxyde de cérium selon le procédé décrit dans le brevet européen n° 239 477.

Cette suspension homodisperse a les caractéristiques suivantes :

- concentration en  $\text{CeO}_2$  : 300 g/l
- dimensions moyennes des colloïdes : 5 nm

On dilue cette suspension colloïdale pour obtenir une solution contenant 52 g/l de  $\text{CeO}_2$  à pH = 1.

On pulvérise 90  $\text{cm}^3$  de cette solution sur les 100 g de billes d'alumine maintenues en rotation, par exemple dans un bol tournant.

Après 30 minutes de contact, les billes sont séchées à 150°C puis calcinées sous air à 400°C pendant 3 heures.

Ce support contient 4, 7% en poids de cérium exprimé en Ce par rapport à la masse totale du support.

Ce cérium est contenu entièrement dans une couronne périphérique de largeur 400  $\mu\text{m}$ . Dans cette couronne la concentration en cérium est de : 10% en poids.

#### exemple 2

On répète l'exemple 1. Toutefois, la solution de cérium est à pH 0,5 et sa concentration est de 78,3 g/l.

Les billes d'alumine ont une surface spécifique de 100  $\text{m}^2/\text{g}$ , un volume poreux total de 1,20  $\text{cm}^3/\text{g}$  dont 0,45  $\text{cm}^3/\text{g}$  correspond au volume de micropores de dimension supérieure à 1000 Å. Le diamètre moyen des micropores correspondant à un volume de 0,75  $\text{cm}^3/\text{g}$  est d'environ 200 Å.

Le volume de solution de cérium pulvérisé est de 120  $\text{cm}^3$

Les billes sont séchées et calcinées comme dans l'exemple 1.

Le support contient 9,4% de cérium par rapport au support total, le cérium étant déposé en totalité sur une couronne superficielle de 300  $\mu\text{m}$  de largeur.

#### exemple 3 (comparatif)

On imprègne 100 g de billes d'alumine présentant les caractéristiques des billes de l'exemple 1 par une solution aqueuse (90  $\text{cm}^3$ ) de nitrate céreux à 52 g/l, selon les conditions opératoires indiquées dans l'exemple 1.

Le support ainsi obtenu contient 4,7% de Ce en poids par rapport au support total. Toutefois, comme cela est indiqué dans le tableau I ci-dessous, le cérium est réparti sur toute la surface du support.

Les différents supports sont analysés par fluorescence X pour déterminer le profil de la concentration en cérium dans son épaisseur.

Pour cela, on récupère les billes d'alumine de 3,2 mm de diamètre. Des billes constituant un échantillon statistiquement représentatif sont partagées en deux parties égales et la concentration en cérium depuis la périphérie de la bille jusqu'au centre de celle-ci est déterminée par fluorescence X au moyen d'un appareil "EDAX".

Les résultats obtenus sont exprimés par le pourcentage pondéral moyen du cérium pour chaque tranche

ou couronne de support. Ces résultats sont rassemblés dans le tableau ci-dessous.

ex.	Surface $\longrightarrow$ centre						Total
	0-100 $\mu$ m	100-200	200-300	300-400	400-500	500-1600	
1	8,6 %	9,6	9,8	9,0	0,1	0	4,7
2	28,1 %	28,3	28,2	0,1	0	0	9,4
3	4,5 %	4,6	4,7	4,8	4,8	4,8	4,7

Ces résultats montrent clairement l'avantage des supports de l'invention et du procédé d'imprégnation qui permet de déposer le cérium uniquement sur une couche périphérique du support.

Bien entendu, d'autres éléments actifs tels que d'autres promoteurs comme le fer ou des métaux de la famille du platine peuvent être imprégnés avant ou après le dépôt de l'élément en question sur toute la surface du support ou uniquement sur une couronne périphérique. Pour cela on peut notamment mettre en oeuvre le procédé de l'invention.

#### Revendications

1. Catalyseurs supportés du type comprenant un support obtenu par mise en forme d'un matériau poreux sur lequel sont déposés des éléments catalytiquement actifs, caractérisés en ce que, au moins un desdits éléments actifs n'appartenant pas à la famille du platine, est déposé de manière homogène en concentration sur une couronne périphérique de largeur déterminée dudit support.
2. Catalyseurs selon la revendication 1, caractérisés en ce que la largeur de la couronne périphérique de support est constante.
3. Catalyseurs selon la revendication 1 ou 2, caractérisés en ce que le matériau poreux comprend des sites de surface actifs.
4. Catalyseurs selon la revendication 1, 2 ou 3, caractérisés en ce que le matériau poreux est un oxyde minéral à caractère acide, basique ou amphotère.
5. Catalyseurs selon l'une des revendications précédentes, caractérisés en ce que le matériau poreux est choisi dans le groupe comprenant l'alumine, la silice, l'oxyde de titane, l'oxyde de zirconium, l'oxyde de cérium ou un mélange de ceux-ci.
6. Catalyseurs selon l'une des revendications précédentes, caractérisés en ce que l'élément actif imprégné dans la couronne périphérique du support est le cérium.
7. Catalyseurs selon l'une des revendications précédentes, caractérisés en ce qu'ils comprennent des éléments catalytiquement actifs imprégnés sur toute la surface du support.
8. Catalyseurs selon l'une des revendications précédentes, caractérisés en ce qu'ils comprennent les éléments catalytiquement actifs de la famille du platine imprégnés sur une couronne périphérique du support de largeur égale ou différente de celle correspondant à l'élément actif cérium.
9. Catalyseurs selon la revendication 7 ou 8, caractérisés en ce qu'ils comprennent des éléments promoteurs.
10. Catalyseurs selon l'une des revendications précédentes caractérisés en ce que la concentration en élément cérium dans le support, en dehors de la couronne périphérique est nulle.

11. Procédé de fabrication des catalyseurs selon l'une des revendications précédentes du type consistant à imprégner un support en matériau poreux par une solution d'un composé d'un élément à déposer, à sécher le support ainsi imprégné et à le soumettre à un traitement thermique pour le réactiver, caractérisé en ce que l'imprégnation de l'élément actif à déposer sur une couronne périphérique dudit support est réalisé par imprégnation avec une solution colloïdale d'un composé dudit élément.
12. Procédé selon la revendication 11, caractérisé en ce que le composé est un hydroxyde, un hydroxyde nitrate.
13. Procédé selon la revendication 10 ou 11, caractérisé en ce que les particules de la solution colloïdale ont une dimension au plus égale à celle de micropores du matériau poreux constituant le support.
14. Procédé selon la revendication 13, caractérisé en ce que la dimension des particules de la solution colloïdale est au plus égale à 1000 Å.
15. Procédé selon la revendication 14, caractérisé en ce que la dimension des particules de la solution colloïdale est inférieure à 100 Å.
16. Procédé selon l'une des revendications 10 à 15, caractérisé en ce que la solution colloïdale est une solution colloïdale d'hydroxyde de cérium ou d'hydroxynitrate de cérium.
17. Procédé selon la revendication 16, caractérisé en ce que, pour un matériau poreux à caractère amphotère comme l'alumine, la solution colloïdale d'oxyde de cérium a un pH compris entre 0,2 et 2.
18. Procédé selon la revendication 16 ou 17, caractérisé en ce que la concentration en oxyde de cérium dans la solution colloïdale d'imprégnation est comprise entre 20 et 400 g/l.
19. Catalyseur pour le traitement de gaz d'échappement d'un moteur à combustion interne du type comprenant un support à base d'alumine, des éléments catalytiquement actifs comme le fer, le cérium, des métaux précieux, caractérisé en ce que le cérium est déposé sur une couronne périphérique du support selon le procédé décrit dans l'une des revendications 10 à 19.



Office européen  
des brevets

# RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande

EP 90 40 3205

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl.5)
X	US-A-2 606 159 (J.R. OWEN) * Colonne 2, lignes 18-50; colonne 3, lignes 70-75; colonne 4, lignes 1-3 *	1-5,7	B 01 J 37/02
X	US-A-4 136 063 (S. KIMURA et al.) * Colonne 1, lignes 67-68; colonne 2, lignes 1-2; colonne 3, lignes 27-56 *	1-5,7	
A	US-A-4 465 789 (J.F. LINDSLEY) * Colonne 3, lignes 15-53 *	1-5,7	
A	US-A-4 020 012 (T. MIURA et al.) * Colonne 2, lignes 53-68; colonne 3, lignes 1-7; colonne 4, lignes 61-65; colonne 6, lignes 44-45 *	1-5,7,8,9	
X	US-A-2 695 893 (E.J. HOUDRY) * Colonne 1, lignes 53-66,79-81; colonne 2, lignes 1-18 *	11,13	
A	FR-A-1 004 588 (HOUILLERES DU BASSIN DU NORD) * Page 3, résumé *	11	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
E	EP-A-0 361 952 (PROTOTECH CO.) * Page 3, lignes 51-54; page 4, lignes 1-23; page 5, lignes 4-9 *	1,4,5,6,7,8,10,11,12,19	B 01 J
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 18-01-1991	Examinateur KERRES P.M.G.
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		I : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			

EPO FORM 1503 (3.12.1990)